

(54) PRODUCTION OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVE FILM

(11) 1-83651 (A) (43) 29.3.1989 (19) JP

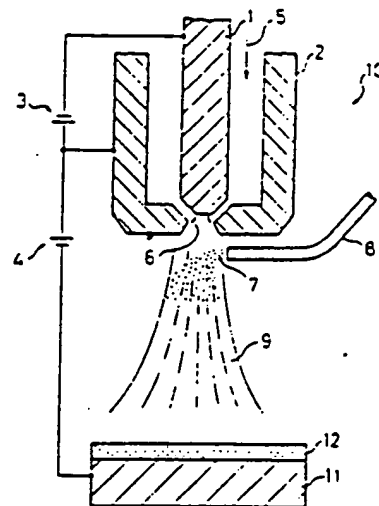
(21) Appl. No. 62-240646 (22) 28.9.1987

(71) FUJITSU LTD (72) KAZUAKI KURIHARA(2)

(51) Int. Cl. C23C4/00, C23C4/06, C23C4/12

**PURPOSE:** To form a high-temp. superconductive film at a high speed on a substrate by thermally spraying raw material powder by plasma thermal spraying using an arc discharge under a reduced pressure in an atmosphere formed by incorporating hydrogen and oxygen into argon.

**CONSTITUTION:** Gaseous plasma is converted to high-temp. hot plasma by generating the arc discharge between the tip of a cathode 1 and the tip of an anode 2. This plasma is injected as a plasma jet 9 from the nozzle at the tip of a torch 10. The raw material powder 7 from a raw material powder supply pipe 8 is blown into the plasma jet 9. The powder 7 melts to form liquid drops which collide against the surface of the substrate 11 and forms the superconductive film 12 thereon. The gaseous plasma which consists essentially of Ar and is added with H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> is used. About 100Torr~1mmTorr reduced pressure is maintained in the atmosphere in a chamber. The film of the ceramics superconductive material is thereby formed at a high speed on the surface of the substrate consisting of a material having low heat resistance and the substrate having intricate shapes.



*Ar des d'arc de l'arc*

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-83651

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月29日

C 23 C 4/00  
4/06  
4/126686-4K  
6686-4K  
6686-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 高温超伝導膜の製法

⑮ 特 願 昭62-240646

⑯ 出 願 昭62(1987)9月28日

⑰ 発 明 者 栗 原 和 明 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内⑱ 発 明 者 庄 野 敬 二 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内⑲ 発 明 者 越 野 長 明 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内

⑳ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

㉑ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高温超伝導膜の製法

## 2. 特許請求の範囲

1. 高温超伝導材料の膜を製造するに当って、アーク放電を用いるプラズマ溶射法を使用し、その際、アルゴンを主成分としかつこれに水素及び酸素を含むコントロールされた雰囲気中で減圧下に原料粉末を溶射することを特徴とする高温超伝導膜の製法。

2. 100 Torr ~ 1 mm Torr の減圧を適用する、特許請求の範囲第1項に記載の製法。

3. 原料粉末が、CuO を主成分としかつ Ba, Sr, Ca 及び Mg からなる群から選ばれた第Ⅱa族元素の酸化物及び Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 及び Lu からなる群から選ばれた第Ⅲa族元素の酸化物を含む混合物又は化合物の粉末である、特許請求の範囲第1項に記載の製法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (概 要)

アーク放電を用いるプラズマ溶射法により、セラミックス系高温超伝導材料の膜を製造する方法に関し、

セラミックス系高温超伝導材料を、耐熱性の低い材料からなる基板や、複雑な形状を有する基板の表面に、高速で製膜する方法を提供することを目的とし、

アーク放電を用いるプラズマ溶射法を使用し、その際、アルゴンを主成分としかつこれに水素及び酸素を含むコントロールされた雰囲気中で減圧下に原料粉末を溶射するように構成する。

## (産業上の利用分野)

本発明は高温超伝導膜の製法に関する。本発明は、さらに詳しく述べると、アーク放電を用いるプラズマ溶射法により、セラミックス系高温超伝導材料の膜を製造する方法に関する。本発明方法は、高温超伝導材料を広い範囲で利用するのに有

用である。

(従来の技術)

最近、液体窒素温度(77K)よりも高い温度でも超伝導を示すセラミックス系高温超伝導材料が開発され、また、かかる材料の広い利用のため、製膜技術の研究が行われていることは周知の通りである。高温超伝導膜の製法の1つとして、例えば、焼結法がある。焼結法は、スクリーン印刷法等の手法によって適当な部材(以下、“基板”と呼ぶ;本願の場合、したがって、“基板”とは、ロッド状、シート状等、任意な形状を有する部材を指す)上に原料を付着させ、これを約1000℃の高温で焼結することによって製膜することからなっている。この方法は実施が容易である。もう1つの公知な製膜法はスパッタリング法である。スパッタリング法で超伝導膜を製造する場合には、多成分ターゲットにプラズマを作用させ、飛散したターゲット物質を基板の表面に付着させることによって製膜を行うことができる。この方法は、

るプラズマ溶射法を使用し、その際、アルゴン(Ar)を主成分としかつこれに水素(H<sub>2</sub>)及び酸素(O<sub>2</sub>)を含むコントロールされた雰囲気中で減圧下に原料粉末を溶射することとを特徴とする高温超伝導膜の製法によって達成することができる。

本発明の方法の実施において、アーク放電を用いるプラズマ溶射法は、この技術分野において一般的に用いられている装置を使用して行うことができる。ここで重要なことは、減圧下、好ましくは約100Torr～約1mmTorrの圧力の下、十分にコントロールされた雰囲気中でプラズマ溶射を行うことである。この最適条件は、プラズマガスとして、従来単独で用いられてきたArにH<sub>2</sub>及びO<sub>2</sub>を添加し、さらにプラズマトーチ及び被溶射物である基板を減圧チャンバ内に入れ、雰囲気を十分にコントロールすることにより、容易に達成することができる。なお、H<sub>2</sub>及びO<sub>2</sub>の量、圧力等は、膜の組成、溶射速度等の条件にしたがって調整することができる。H<sub>2</sub>及びO<sub>2</sub>の有用な混入量は、それぞれ、プラズマガスの全量を基

付着性にすぐれ、純度の高い膜が得られる。

(発明が解決しようとする問題点)

高温超伝導膜の製膜に用い得る焼結法及びスパッタリング法は、しかし、解決されなければならない問題点をかかえている。前者では特に基板との反応が問題になる。すなわち、前記したように高温焼結が必要であるので、例えばプラスチック材料のような耐熱性の低い材料の表面に製膜することができない。後者では、製膜速度が遅い(通常10μm/hr以下)という問題をどうしても回避することができない。

本発明の目的は、したがって、セラミックス系高温超伝導材料を、耐熱性の低い材料からなる基板や、複雑な形状を有する基板の表面に、高速で製膜する方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

上記した目的は、本発明によれば、高温超伝導材料の膜を製造するに当って、アーク放電を用い

準にして約0～30%及び約0～30%である。

原料粉末は、形成されるべき超伝導膜の組成に応じていろいろであることができる。好ましい原料粉末は、CuOを主成分としかつBa, Sr, Ca及びMgからなる群から選ばれた第IIa族元素の酸化物及びY, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb及びLuからなる群から選ばれた第IIIa族元素<sup>(の酸化物を含む)</sup>混合物又は化合物の粉末である。

被溶射物である基板は、前記した通り、いろいろな形状を有することができる。すなわち、これは、超伝導膜の用途に応じて、ロッド、ワイヤ、シート、その他の形状を有することができる。例えば超伝導膜をシート上に製膜した場合には、そのシートを切断するなどして、コイル、磁気遮蔽材等として利用することができる。

(作 用)

従来のプラズマ溶射は空気雰囲気中で行うので酸化状態が均一でないという問題がある。しかし、

本発明のプラズマ溶射は、Ar に H<sub>2</sub> 及び O<sub>2</sub> を加えてコントロールされた雰囲気を作り出して行うので、適切な酸素分圧が得られ、良質の超伝導膜を製造することかできる。

#### (実施例)

第1図は、本発明による高温超伝導膜の製膜を行うのに有利に使用し得る製膜装置の一例を示した略示図である。なお、この図では、説明の簡略化のため、プラズマトーチ及び被溶射物である基板が収容されるべき減圧チャンバが省略されている。

プラズマトーチ10は、カソード1とそれに同心的に配置されたアノード2とからなり、また、原料粉末供給管8を装備する。カソード1とアノード2の間にはプラズマガス5が供給されるように構成されている。3はアーク放電を行うためのアーク電源であり、そして4はバイアス電源である。バイアス電源4の一端は基板11に接続されている。

次の例は、第1図の成膜装置を使用して本発明による超伝導膜の製法を実施した一例である。

#### 例1

##### 超伝導膜付きロッドの製造

本例の場合、カソードとして水冷タングステンを、アノードとして水冷銅をそれぞれ使用してプラズマトーチを構成した。このプラズマトーチに Ar 及び O<sub>2</sub> の混合プラズマガスを Ar 30 ℓ/min 及び O<sub>2</sub> 2.5 ℓ/min の量比で流し、これにアーク電力20kw(100V×200A)を印加してプラズマジェットを生成した。このプラズマジェットに、原料粉末として、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14モル%、BaO 29モル%及びCuO 57モル%の割合の混合粉末を5 ℓ/min の Ar キャリアガスとともに吹き込んだ。溶融原料粉末が基板の表面に吹き付けられて付着した。ここで使用した基板は、直径10mm及び長さ50mmのアルミナ製ロッドであり、溶射時、トーチの先端から約150mm 離してななめに回転させた。なお、チャンバ内の圧力は100Torr、溶射時間は10分間であった。溶射後の膜を検査したとこ

ろ、均一な厚さ200μmを有する緻密で空孔のない膜であった。また、この膜は、液体窒素温度(77K)で完全な超伝導状態であった。

カソード1の先端とアノード2の先端の間にアーク放電6をおこすと、送られてきたプラズマガス5がここで5000℃にも及ぶ高温熱プラズマとなり、トーチ10の先端のノズルからプラズマジェット9となって噴射する。このプラズマジェット9中に、原料粉末供給管8からの原料粉末、例えば、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO、CuO等の粉末、7をキャリアガスとともに吹き込むと、粉末7は瞬時に熔融せしめられて液滴となり、基板11の表面に衝突するとともに急冷され、超伝導膜12となる。この超伝導膜12は、プラズマガスとして、Ar に H<sub>2</sub> 及び O<sub>2</sub> を加え、さらにトーチ及び基板を減圧チャンバ内に入れ、雰囲気を十分にコントロールしたことの結果として、臨界温度が高く、良質の超伝導膜となる。このことは、従来のプラズマ溶射法にしたがってセラミックス系高温超伝導材料の膜を製造した場合には、酸素空孔の濃度や銅イオンの価数が膜の特性に重要な影響を与えたために、良質な超伝導膜を得ることができなかった事実に較べて驚異的なことである。

#### 例2

##### 超伝導膜付きシートの製造

前記例1に記載の溶射法を繰り返した。但し、本例の場合、基板として、アルミナ製ロッドの代りに厚さ100μmのテフロン(商品名)シートを使用した。このテフロンシートを水冷銅ホルダー上に載置し、10mm/secの搬送速度で動かしながらその表面に溶射を行った。本例の場合、テフロンシートを変質させることなく、厚さ20μmの満足し得る超伝導膜付きのシートを製造することができた。

#### (発明の効果)

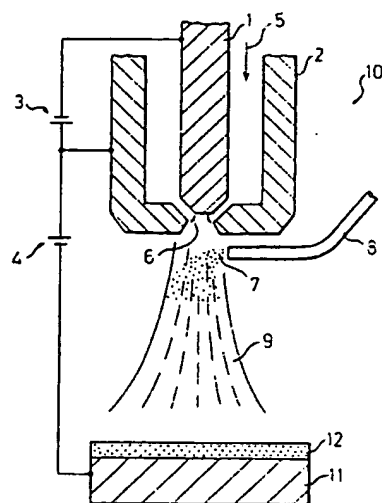
本発明によれば、雰囲気制御を行ったプラズマ溶射により、耐熱性の低い材料からなる基板や複雑な形状を有する基板の表面に、幅広い溶射条件下にセラミックス系高温超伝導膜を高速に形成す

ることができ、高温超伝導材料の利用範囲を大幅に広げることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の高温超伝導膜の製法を実施するのに適当な製膜装置の一例を示した略示図である。

図中、1はカソード、2はアノード、3はアーク電源、4はバイアス電源、5はプラズマガス、6はアーク、7は原料粉末、8は原料粉末供給管、9はプラズマジェット、10はプラズマトーチ、11は基板、そして12は超伝導膜である。



超伝導膜の作成

#### 第1図

特許出願人

富士通株式会社

特許出願代理人

弁理士 青木 朗

弁理士 西 館 和 之

弁理士 内 田 幸 男

弁理士 山 口 昭 之

1... カソード

2... アノード

3... アーク電源

4... バイアス電源

5... プラズマガス

6... アーク

7... 原料粉末

8... 原料粉末供給管

9... プラズマジェット

10... プラズマトーチ

11... 基板

12... 超伝導膜